

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.146.386

(21) N° d'enregistrement national

72.26031

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

(13)
DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 19 juillet 1972, à 15 h 26 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 2-3-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 51/00//C 07 c 57/00.

(71) Déposant : Société dite : BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office Blétry.

(54) Procédé de préparation de l'acide acrylique anhydre.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 21 juillet 1971, n. P 21 36 396.2 au nom de la demanderesse.

COPY

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'acide acrylique anhydre à partir des gaz d'oxydation du propylène et/ou de l'acroléine.

En dehors de la synthèse de REPPE, l'oxydation en phase gazeuse du propylène ou de l'acroléine présente de l'intérêt pour la préparation de l'acide acrylique. L'oxydation du propylène et/ou de l'acroléine se fait par l'oxygène ou par des gaz contenant de l'oxygène en présence de catalyseurs (par exemple d'oxydes de molybdène, de chrome, de vanadium et de tellure) à chaud. Pour des raisons de sécurité, et pour pouvoir mieux absorber la chaleur de réaction dégagée, on dilue le mélange de réactifs gazeux par des gaz inertes ou par la vapeur d'eau. On obtient alors un mélange réactionnel gazeux contenant du propylène et/ou de l'acroléine non transformés et de l'acide acrylique, ainsi que des quantités variables de vapeur d'eau, de gaz carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène, d'acide acétique, de formaldéhyde et d'anhydride maléique. La rentabilité du procédé dépend dans une grande mesure du mode d'isolement et de purification de l'acide acrylique, et en particulier du mode de séparation de l'eau. Un certain nombre de procédés ont été décrits dans des publications.

Les brevets britanniques 948 687 et 953 763 décrivent la préparation de solutions aqueuses d'acide acrylique par refroidissement direct ou indirect des gaz ("quenching"). Des procédés analogues sont décrits dans la demande de brevet allemand K 69 986 IVb/120. Parmi les inconvénients de ces modes opératoires figure le fait qu'on obtient l'acide acrylique sous forme de solution aqueuse diluée (à 45 % au maximum), ainsi que la présence dans cette solution d'acroléine, d'acide acétique et de formaldéhyde. La séparation de ces composés plus ou moins volatils exige une purification coûteuse de l'acide acrylique par distillation et/ou extraction.

Le procédé décrit dans le brevet allemand DOS 1 568 937 constitue un progrès, car il permet d'éviter une partie de ces inconvénients. Dans ce procédé, on refroidit le mélange gazeux de 300°-600°C à 90°-200°C, de préférence à 100°-170°C, sans condensation, et on l'extraît à contre-courant par un ester d'acide aliphatique ou aromatique en C₅-C₂₀ et d'alcool en C₁-C₈, ou par du

phosphate tributylque ou tricrésylique, entre 30°C et 100°C sous 0,5 à 5 atmosphères, de préférence à la pression atmosphérique. La quantité d'ester est telle que l'extrait obtenu contienne environ 5 % à 35 %, de préférence 10 % à 25 % d'acide acrylique en poids. On recueille ensuite l'acide acrylique par distillation sous forme de solution aqueuse concentrée (à 70 % par exemple) et on utilise le résidu de la distillation pour une nouvelle extraction. Une mise en oeuvre préférée de ce procédé consiste à distiller d'abord l'acroléine de l'extrait, de préférence entre 100°C et 140°C, et à réunir l'acroléine aux constituants du mélange gazeux non absorbés par le liquide d'extraction, formés principalement de propylène et/ou d'acroléine non transformés, de formaldéhyde, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique et d'azote. On condense ensuite partiellement l'eau en excès et le formaldéhyde par refroidissement de ce mélange gazeux à 20-70°C environ, et on recycle le gaz résiduel à l'entrée de l'appareil d'oxydation.

L'avantage de ce procédé est qu'il permet d'obtenir une solution aqueuse concentrée d'acide acrylique (à 70 % environ) et que celle-ci ne contient plus que des traces de formaldéhyde (dans les exemples, environ 0,1 % et moins de 1 %). Il reste cependant nécessaire de séparer l'eau et l'acide acétique dans un stade distinct de l'opération.

La présente invention a pour but l'obtention d'acide acrylique anhydre exempt d'acroléine, de formaldéhyde et d'acide acétique.

On atteint ce but grâce à un procédé d'obtention de l'acide acrylique anhydre par oxydation catalytique du propylène et/ou de l'acroléine et lavage à contre-courant des gaz de réaction par un solvant organique inerte à point d'ébullition élevé, consistant à utiliser un solvant extrêmement hydrophobe et à traiter d'une manière connue la solution d'acide acrylique dans ce solvant.

On peut en particulier mettre le procédé en oeuvre en lavant le mélange réactionnel gazeux à contre-courant dans une colonne d'absorption avec un solvant du groupe des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ou des éthers, ou par un mélange de ces solvants, et à purifier d'une manière connue la solution d'aci-

de acrylique dans ce solvant. On peut par exemple faire passer la solution dans un "désorbeur", où la solution est traitée à contre-courant par un gaz ; le gaz est renvoyé dans la colonne d'absorption, et l'effluent liquide est distillé. On recueille de
5 l'acide acétique et de l'acide acrylique exempts d'eau, d'acroléine et de formaldéhyde. On sépare l'anhydride maléique et les oligomères acryliques du solvant et on recycle celui-ci.

Pour éviter la formation d'une phase aqueuse au cours de l'absorption, il faut choisir la température et la pression selon
10 la teneur en eau des gaz réactionnels. On a avantage à utiliser une température d'absorption aussi basse que possible, car les solvants utilisés dissolvent mal l'acide acrylique. En d'autres termes, si la température est trop élevée, on risque des pertes d'acide acrylique par distillation avec l'eau en tête de la
15 colonne d'absorption.

Suivant la teneur en vapeur d'eau des gaz réactionnels, la température d'absorption favorable peut varier entre 30°C et 80°C environ sous la pression atmosphérique. L'intervalle de température est naturellement différent sous une pression différente.

20 Les solvants organiques extrêmement hydrophobes, au sens de l'invention, sont ceux qui ne contiennent pas de groupes polaires à effet extérieur, permettant par exemple la formation de liaisons hydrogène. Il s'agit surtout de mélanges d'hydrocarbures tels que les fractions moyennes de distillation des paraffines, mais aussi
25 d'éthers à radicaux volumineux, tels que l'oxyde de phényle, ainsi que du biphenyle et des mélanges de biphenyle et d'oxyde de phényle. Un solvant préféré est le mélange de 75 % d'oxyde de phényle et 25 % de biphenyle.

Il est également avantageux d'utiliser comme solvants inertes
30 extrêmement hydrophobes des hydrocarbures, éthers ou mélanges d'hydrocarbures et d'éthers appelés "huiles pour échange de chaleur", dont la température d'ébullition sous la pression atmosphérique est supérieure à 170°C environ et dont la viscosité entre 30°C et 80°C est inférieure à 10 cst, de préférence à 3 cst.

35 On emploie une quantité de solvant telle que l'effluent de la colonne d'absorption contienne environ 10 % d'acide acrylique en poids. La teneur maximale qu'on peut obtenir dépend en parti-

culier de la température d'absorption, des dimensions de la colonne et du rendement d'absorption voulu.

L'effluent de la colonne d'absorption contient moins de 5 % d'eau en poids par rapport à l'acide acrylique, des traces d'acroléine et de formaldéhyde, et de petites quantités d'acide acétique.

L'eau restante et les petites quantités d'acroléine et de formaldéhyde sont ensuite éliminées par des procédés connus. On opère de préférence dans un désorbeur à contre-courant de gaz, par exemple d'azote ou d'air. La quantité de gaz utilisée dépend surtout de la température de désorption, qui est de préférence supérieure de 20°C à 50°C à la température d'absorption sous la même pression. Dans ce cas, une quantité de gaz comprise entre 5 % et 25 % du volume du gaz réactionnel suffit à obtenir une solution d'acide acrylique pratiquement anhydre. Le gaz est ensuite renvoyé dans la colonne d'absorption, afin d'extraire l'acide acrylique entraîné.

Un avantage de ce procédé est que le choix des conditions permet de recueillir une plus ou moins grande quantité d'acide acétique en tête de l'absorbeur. On peut aussi éliminer presque complètement l'acide acétique en combinant l'absorption avec la désorption ci-dessus.

Le traitement de l'effluent du désorbeur dépend en partie de la présence ou de l'absence d'acide acétique. Si l'acide acétique a déjà été éliminé par absorption et désorption, on peut distiller directement l'acide acrylique pur. S'il reste quelques % d'acide acétique, il faut le distiller avant de distiller l'acide acrylique, ce qui est plus avantageux que de distiller ensemble l'acide acétique et l'acide acrylique, puis de les séparer par distillation, car les volatilités relatives sont plus favorables en présence du solvant, et on évite de porter l'acide acrylique pur à une température par trop élevée.

Après séparation de l'acide acrylique d'avec le solvant, on a avantage à éliminer l'anhydride maléique du solvant, afin d'éviter l'accumulation par recyclage. Si le point d'ébullition du solvant est suffisamment élevé (environ 200°C), on peut distiller l'anhydride maléique en tête d'une colonne à distiller. Une autre possibilité d'élimination de l'anhydride maléique, indépen-

dante du point d'ébullition du solvant, consiste à faire une extraction à l'eau, ce qui permet de récupérer sans difficulté presque tout l'anhydride maléique en une seule opération sous forme de solution aqueuse concentrée d'acide maléique.

- 5 Dans tous les procédés de récupération de l'acide acrylique, il se forme des oligomères acryliques estérifiés. Dans le présent procédé, on peut éviter l'accumulation des oligomères en chauffant le solvant à 180°C avant de le réutiliser, ce qui scinde les oligomères. Si l'on distille l'acide acrylique formé, la dégradation
10 est complète en 20 minutes à 230°C.

Pour éviter l'accumulation, on peut naturellement aussi débarrasser de l'anhydride maléique et des oligomères une partie du solvant seulement.

- Dans tous les procédés d'isolement de l'acide acrylique,
15 on ajoute des stabilisants. Pour éviter l'accumulation dans le solvant de ces stabilisants et d'autres substances pratiquement indistillables, par exemple d'acides polyacryliques non estérifiés, il faut purifier une partie du solvant par évaporation. On a avantage à combiner cette opération avec la dégradation des oligomères
20 acryliques estérifiés.

Le procédé peut être illustré par la mise en oeuvre suivante (voir dessin ci-joint) :

- Le gaz à 200°-300°C provenant de l'oxydation du propylène et/ou de l'acroléine, contenant de l'acide acrylique, de la vapeur
25 d'eau, de l'acroléine, du formaldéhyde, de l'acide acétique, de l'anhydride maléique et un gaz inerte, est envoyé par la conduite 1 dans la colonne d'absorption 2, où il est refroidi directement par le solvant à la température voulue à l'aide d'un ou plusieurs circuits fermés 3 et refroidisseurs 4. La colonne 2 peut être une
30 colonne à plateaux ou à remplissage. En tête de la colonne 2, le solvant est introduit par la conduite 5 ; il entraîne l'acide acrylique. Le gaz lavé, contenant des traces de solvant, quitte la colonne par la conduite 6. Pour récupérer les traces de solvant et les sous-produits, on peut traiter le gaz lavé à la sortie de
35 la colonne, par exemple par refroidissement. L'effluent liquide de la colonne d'absorption 2, qui contient surtout de l'acide acrylique, du solvant et quelques impuretés mentionnées plus haut, est envoyé par la colonne 7, avec refroidissement ou réchauffement

- éventuel dans l'échangeur de chaleur 8, en tête de la colonne de désorption 9, qui peut être une colonne à plateaux ou à remplissage. On souffle un gaz inerte à contre-courant par la conduite 10. Le gaz sortant de la colonne 9 est envoyé par la conduite 11, éventuellement par la conduite 12 ou la conduite 13, dans la colonne d'absorption. L'eau, l'acroléine et le formaldéhyde contenus dans l'effluent de la colonne d'absorption sont éliminés d'une manière pratiquement complète dans la colonne de désorption, ainsi qu'une partie de l'acide acétique.
- 10 L'effluent liquide de la colonne de désorption 9 est envoyé par la conduite 14 dans la colonne 15, qui peut être une colonne à plateaux ou à remplissage. En tête de la colonne 15, on recueille de l'acide acrylique pur par la conduite 16. Si l'effluent liquide de la colonne 9 contient encore de l'acide acétique, on l'envoie
- 15 d'abord par la conduite 18 dans la colonne à distiller 19, qui peut être une colonne à plateaux, l'acide acétique est éliminé par la conduite 20, et l'effluent est envoyé par la conduite 21 dans la colonne à distiller 15.
- 20 L'effluent liquide de la colonne 15 est envoyé par la conduite 17 dans la colonne à distiller 22, qui peut être une colonne à plateaux. L'anhydride maléique est éliminé par la conduite 23. La majeure partie du solvant recueilli au bas de la colonne 22 est renvoyée par la conduite 5 en tête de la colonne d'absorption 2. Une partie est envoyée par la conduite 27 au dispositif de purification
- 25 cation 25, qui peut être constitué par un évaporateur à circulation, le solvant est distillé avec scission des oligomères acryliques estérifiés. Les résidus sont évacués par la colonne 27. Le solvant distillé, contenant de l'acide acrylique, peut être renvoyé par la conduite 26 au milieu de la colonne d'absorption 2.
- 30 Le procédé de l'invention, et en particulier ses mises en oeuvre préférées, présentent une série d'avantages sur les procédés connus. L'emploi de solvants extrêmement hydrophobes et des procédés de récupération connus, notamment dans le stade de désorption, permet de récupérer un solvant pratiquement exempt d'eau,
- 35 d'acroléine et de formaldéhyde. On peut aussi obtenir le solvant contenant l'acide acrylique pratiquement débarrassé de l'acide acétique, ce qui permet d'isoler directement l'acide acrylique

par distillation à partir du solvant. Un autre avantage important est que les solvants utilisés ont une très grande stabilité thermique et chimique. Leur stabilité thermique permet de les mettre directement en contact avec des gaz d'oxydation à plus de 200°C.

- 5 Dans l'état actuel de la technique, il est impossible de maintenir à des températures aussi élevées les esters à point d'ébullition élevé utilisées, car ceux-ci risquent d'être décomposés par la chaleur. En outre, le nouveau procédé est très économique.

Exemple 1 (Voir figure)

- 10 A la partie inférieure d'une colonne d'absorption (2) à 34 plateaux de deux circuits de refroidissement, on introduit, à 220°C environ, 2692 l/h d'un gaz contenant 2,52 % d'acide acrylique, 0,168 % d'acide acétique, 0,25 % de formaldéhyde, 0,07 % d'acroléine, 10,2 % de vapeur d'eau et 0,115 % d'anhydride maléique
15 (en volume), le reste étant constitué par des gaz inertes (azote, gaz carbonique, oxyde de carbone, propylène etc.). En tête de la même colonne, on introduit (par la conduite 5) un mélange de 75 % d'oxyde de phényle et 25 % de biphenyle à 50-53°C, à raison de 1,98 kg/h. Ce solvant est additionné de phénothiazine, afin d'évi-
20 ter la polymérisation de l'acide acrylique. Dans la partie inférieure de la colonne, on refroidit le gaz à 50°-60°C en faisant circuler la solution dans un refroidisseur. On élimine en même temps la chaleur d'absorption. L'opération est répétée dans le deuxième stade d'absorption. L'effluent de l'absorbeur contient
25 moins de 5 % d'eau par rapport à l'acide acrylique. On amène l'effluent (7) à 95-100°C dans l'échangeur de chaleur (8), et on l'envoie en tête de la colonne de désorption (9), qui contient 10 plateaux. On introduit dans cette colonne 360 l/h d'azote ou d'air par la conduite (10). Le gaz élimine complètement l'eau et
30 en majeure partie l'acide acétique. Le gaz est ensuite envoyé dans la colonne d'absorption par la conduite (13) ; seul ou presque, l'acide acrylique contenu dans ce gaz est réabsorbé.

- Le gaz sortant de la colonne d'absorption (2) par la conduite (6) est refroidi vers 15°C, de sorte que le solvant entraîné
35 est séparé de l'eau condensée et recyclé. Le gaz (6) contient pratiquement tous les composés plus volatils que l'acide acrylique: acroléine, formaldéhyde, eau, etc... La perte d'acide acrylique dans le gaz est de 1 %.

L'effluent du désorbeur est envoyé dans la colonne à acide acrylique (15), où tous les composés volatils, y compris l'acide acrylique, sont distillés sous vide (16). On obtient ainsi de l'acide acrylique à 99 % environ, contenant 0,5 % d'acide acétique et environ 0,5 % d'eau. L'effluent est envoyé dans la colonne à anhydride maléique (22), où l'anhydride maléique est distillé en tête (23) sous vide. Le solvant, refroidi à 50°-53°C, est renvoyé par la conduite (5) en tête de la colonne d'absorption, ce qui ferme le cycle. D'autre part, on soutire par la conduite (24) une partie du solvant (environ 5 %) et on le purifie (25). Le solvant est distillé en tête à 258°C. L'acide acrylique dimérisé est presque complètement scindé, et de très petites quantités d'acide acrylique distillent avec le solvant. Le distillat est renvoyé par la conduite (26) dans la colonne d'absorption.

15 Exemple 2

Le gaz a la même composition que dans l'exemple 1, mais contient 15,0 % d'eau en volume. Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1. En tête de la colonne d'absorption à contre-courant (5), on introduit 2,5 kg/h de solvant (mélange de 75 % d'oxyde de phényle et 25 % de biphényle) à 58°C. La température de désorption est de 105°C au lieu de 100°C. On obtient de l'acide acrylique à 99 % environ, contenant environ 0,7 % d'acide acétique et 0,1 % d'eau. Les pertes d'acide acrylique sont de 1 %.

Exemple 3

25 Le gaz a la même composition que dans l'exemple 1, mais contient 0,3 % d'acide acétique en volume. Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1. En tête de la colonne d'absorption à contre-courant (5), on introduit 2,5 kg/h de solvant (mélange de 75 % d'oxyde de phényle et 25 % de biphényle) à 50°-53°C. La température du désorbeur est de 75°-80°C. La quantité de gaz introduite par la conduite (10) est de 250 l/h. L'effluent du désorbeur est envoyé par la conduite (18) dans la colonne à acide acétique (19), où l'on recueille en tête 11 g/h d'acide acétique et 1 g/h d'eau. Le bouilleur contient de l'acide acrylique anhydre et exempt d'acide acétique, qui est renvoyé par la conduite (21) dans la colonne à acide acrylique (15), où l'on recueille la presque totalité de l'acide acrylique à plus de 99 % de pureté. Les pertes

72 26031

9

2146386

d'acide acrylique par la conduite (6) sont d'environ 0,5 % à 1 %, avec environ 10,5 g/h d'acide acétique.

RE V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de préparation de l'acide acrylique anhydre par oxydation catalytique du propylène et/ou de l'acroléine et lavage à contre-courant des gaz d'oxydation par un solvant inerte à point d'ébullition élevé, caractérisé par l'emploi d'un solvant
5 extrêmement hydrophobe et par le traitement du mélange de solvant et d'acide acrylique d'une manière connue en soi.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par l'emploi comme solvant d'un mélange d'hydrocarbures de la fraction moyenne de distillation du pétrole, d'une huile pour échangeurs
10 de chaleur bouillant au-dessus de 170°C sous la pression atmosphérique, d'oxyde de phényle, de biphényle, ou d'un mélange d'oxyde de phényle et de biphényle.

3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le refroidissement direct des gaz d'oxydation chauds par le solvant.

15 4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le traitement du solvant chargé d'acide acrylique dans une colonne de désorption.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par la distillation successive de l'acide acéti-
20 que et de l'acide acrylique à la suite de la désorption.

